Über die Dissoziation der Silikatschmelzen

(II. Mitteilung)

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 11 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

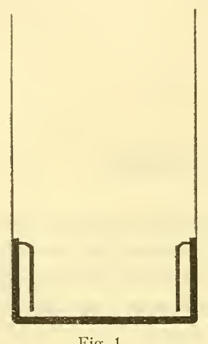
Es soll hier die Leitfähigkeit der Silikate sowohl im festen Zustande bei hohen Temperaturen als auch im geschmolzenen Zustande weiter untersucht und eine Verbesserung der früher angewandten Methode angestrebt, insbesondere soll aber die Polarisation besonders berücksichtigt werden.

Die Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Universität Graz begonnen und dann in Wien fortgesetzt. Den Herren Dr. Rosič in Graz, Dr. Hess und Dr. Himmelbauer in Wien bin ich für ihre Beihilfe besonders zu Dank verpflichtet.

Bei den ersten Messungen waren größere Elektroden gebraucht worden, die aber nur 5, respektive 11 *mm* Distanz hatten. Es zeigt sich nun, daß bei dieser Methode das Minimum, wie seinerzeit erwähnt, nicht sehr scharf ist und daher eine Änderung am Platze war. Aus den bisher bekannten Arbeiten geht hervor, daß bei geschmolzenen Salzen eine größere Distanz der Elektroden und eine Flüssigkeitssäule von geringem Durchschnitte zur größeren Genauigkeit nötig ist. Arndt hat daher ein U-Rohr angewendet, um die Flüssigkeitssäule zu vermehren. Lorenz und Kalmus[1] sind der

[1] Z. f. physik. Chemie, 1907, *59*, 17.

Ansicht, daß genaue Messungen bei den von ihnen untersuchten Salzen wenigstens nur mit einer längeren Flüssigkeitssäule von kapillarem Querschnitte zu erzielen sei. Es ist aber zu berücksichtigen, daß nicht alles, was für jene Salze, auch für Silikatschmelzen gilt; letztere haben infolge ihrer großen Viskosität kein so großes Leitvermögen und zeigen viel größere Widerstände als erstere. Ferner wurde schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben, daß wegen der Viskosität der Silikatschmelzen Kapillargefäße behufs Bestimmung der Leitfähigkeit nicht anwendbar sind.


Fig. 1.

Um jedoch eine größere Genauigkeit zu erzielen, war es angebracht, die Länge der Flüssigkeitskolonne gegen die der ersten Versuche zu vergrößern, um größere Widerstände zu erzielen, doch war deren Länge durch die Höhe des Widerstandes eine Grenze gezogen, da eine weitere Vergrößerung enorme Widerstände ergeben würde. Dann ist auch zu berücksichtigen, daß das Untersuchungsmaterial nicht in beliebigen Mengen zur Verfügung stand.

Um nun die Genauigkeit nach Möglichkeit zu vermehren und um andrerseits durch Anwendung von Flüssigkeitssäulen von zu geringem Querschnitt nicht neue Fehlerquellen zu erzeugen, wurde nach verschiedenen Versuchen ein Querschnitt von 1 cm^2 und eine Länge von 24 bis 25 *mm* adoptiert. Das Gefäß zur Bestimmung der Leitfähigkeit ist ein kleiner Trog von parallelepipedischer Gestalt (Fig. 1). Als Material wurde die frühere bewährte Mischung von Kaolin und Quarz angewandt, welche von der Schmelze nicht angegriffen wird.

Die Elektroden waren wie früher in dem Trog in der Masse eingebettet und vollkommen mit dieser verbunden; sie waren wie bei früheren Versuchen nicht an den Enden des Versuchsgefäßes befestigt, sondern in der Art, daß die Flüssig-

keitssäule noch über die Elektroden hinausragt, damit diese ähnlich wie bei Lösungen ganz in ihr eintauchen.

Was nun die festen Stoffe anbelangt, so zeigte sich, daß die Leitfähigkeit krystallisierter Phasen in den untersuchten Fällen erst bei zirka 500° meßbar wird; infolge größerer Entfernung der Elektroden ist unter dieser Temperatur der Widerstand so groß, daß er 1,000.000 Ω zustrebt.

Bei niederen Temperaturen unter 1000° ist bei krystallisierten Körpern auch der Widerstand des Gefäßes nicht ganz zu vernachlässigen, da jedenfalls dieser zur Erhöhung des gemessenen Widerstandes beiträgt, sonach dieser um eine Kleinigkeit zu hoch ist.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes, respektive der Leitfähigkeit erfolgte hier nicht durch Vergleich mit kalibrierten Gefäßen und bekannten Lösungen, sondern aus der Berechnung eines Parallelepipeds von 24 *mm* Länge (respektive in einem Falle 25 *mm*) und 1 cm^2 Querschnitt; wir haben hier

$$\omega = w \frac{10}{24}.$$

Aus dem Diagramm folgt, daß im festen Zustande die Kurven nahezu gerade Linien sind, daß aber beim Übergange vom festen Zustand in den flüssigen eine zweite gerade Linie entsteht.

Die Versuche mit Wechselstrom sind ziemlich genau, doch wird man niemals volle Übereinstimmung bei zwei Versuchen finden, weil die Unterschiede für verschiedene Temperaturen so enorme sind (namentlich im Festen) und weil, da das Thermoelement nicht in die Schmelze eintauchen darf, niemals genau dieselben Temperaturen gemessen werden.

Versuche mit Gleichstrom.

Es wurden auch Versuche mit Gleichstrom ausgeführt, wobei als Stromquelle zwei Akkumulatoren benützt wurden und in den Stromkreis eine Meßbrücke sowie ein Galvanometer eingeschaltet wurde.

Die Anordnung siehe auf Fig. 2.

Diese Versuche mit Gleichstrom sind von untergeordneter Bedeutung; sie stimmen niemals ganz mit denen mit Wechselstrom überein, was auch bei den Versuchen von Mönch der Fall war. (Zur Ausschaltung des Thermostromes wurde auch der von Kučera verbesserte Calendar-Griffith'sche Doppelschlüssel eingeschaltet.)

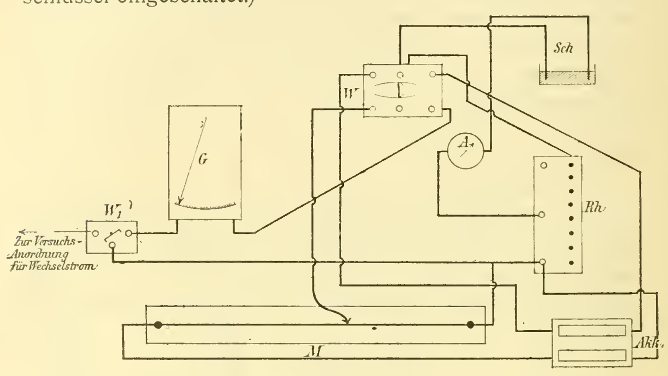


Fig. 2.

G	Galvanoskop
W_1	Stromwippe
W	Stromwippe mit sechs Näpfen
Sch	Schmelze im elektrischen Ofen
A	Ampèremeter
Akk.	Akkumulatoren
M	Meßbrücke mit Schleifkontakt

Verhältnismäßig gute Übereinstimmung der beiden Methoden, Gleichstrom und Wechselstrom, ergab sich bei Augit (siehe p. 306).

Polarisation.

Von großer Wichtigkeit war es, zu konstatieren, ob ein Polarisationsstrom nur im flüssigen oder auch im festen Zustand eintritt. Die Versuche waren meistens mehr qualitativer Natur, doch wurden auch Messungen vorgenommen. Es mußte die Schmelze geladen werden und dann die Entladung beobachtet werden; hierbei verursachen, wenn die Schmelze flüssig ist, starke Ströme Elektrolyse.

Bei den ersten Versuchen wurde ein sehr schwacher Strom durch die Schmelze geschickt und dann der Abfall beobachtet; ausnahmsweise wurden später auch Versuche mit Anwendung von stärkeren Strömen ausgeführt (bis 24 Volt). Doch kann hierbei Elektrolyse eintreten, wodurch dann weitere Widerstandsmessungen unmöglich werden. (Diese Versuche erfolgten zuerst mit der auf Fig. 2 gegebenen Anordnung.)

Im Verlaufe der Arbeiten wurde eine etwas veränderte Versuchsanordnung getroffen, nach welcher sowohl Beobachtungen mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom möglich waren und auch der Polarisationsstrom gemessen werden konnte. Die Messung mit Wechselstrom erfolgt wie früher nach der gewöhnlichen Anordnung. Als Gleichstromquelle dient auch hier ein Akkumulator; derselbe ist mit einer Meßbrücke (ein 1 *m* langer, horizontal liegender, kalibrierter Meßdraht), einem Kučera'schen Schlüssel, welcher den Thermostrom eliminieren soll, und mit den Elektroden in der Schmelze verbunden, während im Nebenschluß ein d'Arsonval-Spiegelgalvanometer mit dem zugehörigen Widerstand sich befindet. Für die Polarisation wurde als Stromquelle entweder ein Akkumulator verwendet oder für stärkere Ströme der Straßenstrom.

Um die Polarisation bei dieser Versuchsanordnung zu messen, wurde ein Strom von $^5/_{1000}$ bis $^1/_2$ Ampere während 5 bis 15 Minuten durch die Schmelze geschickt; dann wird der Hauptstrom ausgeschaltet, mit dem d'Arsonval-Spiegelgalvanometer die Verbindung hergestellt und der Abfall beobachtet. Dabei ist ein Thermostrom nicht zu vermeiden; derselbe ergibt sich aber aus der Konstanz des Galvanometerausschlages. Bei der Polarisationsbeobachtung wurde der Strom umgekehrt.

Ein Polarisationsstrom scheint bei Silikaten in krystallisierten Pulvern und Krystallen zu fehlen, wenn kein Glas vorliegt. Wo man es mit Silikatgläsern zu tun hat, ist jedoch Elektrolyse wohl auch im starren Zustande möglich, da Polarisation vorhanden ist.[1] Man kann es daher für wahrscheinlich

---

[1] Vergl. Warburg, Pogg. Ann., *21*, 687, 1884.

erachten, daß im krystallisierten Zustande außer bei hoher Temperatur keine elektrolytische Leitfähigkeit auftritt.

Nur bei sehr hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes tritt im Festen Polarisation auf, aber der Polarisationsstrom ist meist gering.

Zur Untersuchung gelangten Augit, Diopside, Albit, Labradorit.

Augit.

Die chemische Zusammensetzung dieses Augits ist dieselbe, die in der ersten Mitteilung angegeben wurde, da dasselbe Material angewandt wurde, nämlich das Vorkommen von Monte Rossi. Es wurden vier Versuche ausgeführt, doch stets mit demselben Pulver; bei Versuch I wurde mit losem, wenn auch gepreßtem Pulver begonnen und dann das geschmolzene Silikat langsam zur Erstarrung gebracht, damit es krystallinisch erstarre. Bei den weiteren Versuchen wurde die krystalline Masse wieder geschmolzen und ebenfalls langsam zur Erstarrung gebracht.

Der erste Versuch wurde mit Pulver ausgeführt; die Zahlen haben wenig Interesse und führe ich sie daher nicht an; es wurde dann möglichst langsam abgekühlt, um eine krystallinische Masse zu erhalten, die dann neuerdings untersucht wurde. Die Zahlen bei der Abkühlung sind folgende:

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	
3^h 45^m	1210°	400	
4	1200	1159	
4 15	1200	1164	
4 20	1185	3878	
4 25	1170	4818	
4 30	1150	6579	
4 35	1140	7928	
4 40	1130	9526	
4 45	1110	10173	Schmelze erstarrt
4 59	1070	13202	
5 5	1040	14390	
5 10	980	22051	

Augit. 2. Versuch.

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
10^h 10^m	1080°	5134·5	Sehr undeutliches Minimum
10 45	1130	4555·6	
11	1155	2984·1	
11 15	1180	2076	
11 25	1190	1500	
11 35	1195	1173·9	
11 40	1205	709	Minimum ziemlich deutlich
11 45	1210	597	
11 55	1225	334	
12	1230	216·4	
12 5	1235	176	
12 10	1240	157·9	
12 15	1245	129·6	Minimum deutlich
Abkühlung			
12^h 18^m	1230	207	
12 25	1220	434·7	
12 28	1210	614·7	
12 32	1190	1334	
12 35	1175	1865	
12 38	1155	2344	Minimum wieder unscharf
12 44	1144	3081	
12 50	1130	3366	
12 55	1115		
1	1100	3763	
1 5	1080	4204	

Bei der Abkühlung ergaben sich etwas niedrigere Zahlen für die erstarrte Schmelze, was auf kleine Mengen von Glas und überhaupt auf verschiedene Unterkühlung deutet.

Was die spezifischen Widerstände anbelangt, so stimmen sie im ganzen gut mit den früheren Messungen überein, wenn man berücksichtigt, daß bei geringen Temperaturschwankungen von 10 bis 20° sich Widerstände ergeben, die weit über Hunderte von Ohm differieren können.

Bei 1245° z. B. ergibt sich nach den neuen Messungen 0·0199, nach früheren[1] 0·020. Bei anderen Temperaturen ist aus den angeführten Gründen die Übereinstimmung geringer; im festen Zustande bei niederen Temperaturen tritt auch Übereinstimmung selten ein.

Dann wurde ein dritter Versuch zum Vergleiche des Wechselstromes mit Gleichstrom ausgeführt und hiebei auch die Polarisation untersucht. Die Anordnung zur Untersuchung mit Gleichstrom wurde bereits beschrieben.

Temperatur	Messung mit Wechselstrom Widerstand in Ohm	Messung mit Gleichstrom Widerstand in Ohm
1205°	587	482
1215	384	397
1220	350	357
1225	314	329

Die Untersuchung mit Gleichstrom gibt sonst unsicherere Resultate als die mit Wechselstrom, doch sind bei hohen Temperaturen die Unterschiede nicht einmal sehr große.

Polarisation. Die Versuche waren hier nur qualitativer Natur und wurde eine Berechnung der Stromstärke nicht vorgenommen.

Es wurden hier nacheinander verschiedene, ziemlich starke Ströme von 2 bis 24 Volt durch je 2 Minuten hindurchgeschickt, entladen und der Galvanometerausschlag beobachtet. Vor allem zeigte sich, daß bis 1180° überhaupt kein Polarisationsstrom merklich war; erst über dieser Temperatur ist er wahrnehmbar und im flüssigen Zustande der Schmelze bei 1250° ist er sogar sehr bedeutend.

Von den zahlreichen Versuchen erwähne ich einen bei 1245°, also in der schon flüssigen Schmelze ausgeführten. In

[1] I. Mitteilung, l. c., p. 56.



Fig. 3.

der Tabelle ist der Abfall des Stromes während 7 Minuten angegeben.

Zeit			Ausschlag in Milliampere
Nach	1^m		15
»	1	0^s	14
»	1	30	11
»	1	45	10·5
»	2		9
»	3		8
»	4		6
»	7		4

Demnach tritt bei Augit ein Polarisationsstrom nur in der Nähe des Schmelzpunktes auf, der bei zirka 1200° liegt; der Beginn des Schmelzens liegt aber niedriger und das Auftreten des Polarisationsstromes dürfte mit diesem zusammenfallen. Allerdings war bei der Abkühlung noch bei 1145° ein geringer Ausschlag wahrnehmbar.

Das undeutliche Minimum bei tiefen Temperaturen bei Gebrauch des Wechselstromes ist also nicht durch das Auftreten eines Polarisationsstromes bedingt, da ein solcher nicht vorhanden ist, sondern es ist auf Kapazität zurückzuführen.

Albit.

Zu den Versuchen verwendete ich sehr reine weiße Krystalle von Striegau, welche nach einer Analyse von Beutell[1] VI) folgende Zusammensetzung haben:

SiO_2	69·51
Al_2O_3	19·97
Na_2O	11·50
CaO	0·50

Der Schmelzpunkt dieses Silikats läßt sich, da bei Albit ein scharfer Schmelzpunkt nicht existiert, nur durch den Beginn des Schmelzens und den Punkt fixieren, bei welchem die krystallisierte Phase in eine amorphe Phase übergegangen ist.

[1] Nach Beutell, siehe Hintze, Handbuch der Mineralogie, p. 1470.

Zeit	Temperatur	Widerstand	Anmerkung
4h 10m	1120°	11277	Minimum ziemlich scharf
4 20	1140	4084	
4 30	1160	1694	
4 40	1185	231	Minimum weniger scharf
5 5	1190	129·9	
5 15	1200	100	Minimum ganz unscharf
5 25	1215	72·7	
5 45	1240	54·3	
5 55	1250	51·5	Minimum schärfer
6	1215—20	51	» »
6 15	1200	54·5	
6 20	1180	56	
6 25	1145	68·3	Minimum wenig deutlich
6 30	1160	77·3	
6 35	1040	103·6	Sehr undeutliches Minimum
6 40	1000	112·7	» » »
6 45	940	160·4	» » »

Die Krystalle waren sehr rein und wurden vor der Untersuchung geprüft. Zur Untersuchung auf Polarisation eignen sich jedoch die Krystalle des Albits nicht, da Albit aus Schmelzfluß nicht im krystallisierten Zustande, sondern im glasigen Zustand erstarrt. Zuerst wurde Pulver in den kleinen Trog gepreßt und beziehen sich die Zahlen bis 1120° auf dieses Pulver (die Angaben sind der Ungenauigkeit der Messungen halber überflüssig), dann backt sich das Pulver zusammen und der Schmelzprozeß beginnt; die Widerstände sind dann schon verhältnismäßig geringere. Bis 1160° hat man es mit einer noch festen, d. h. starren, aber bereits amorphen Substanz zu tun, daher der Widerstand schon sehr abnimmt; bei 1200° ist die Schmelze schon etwas flüssig und beim langsamen Erstarren wird sie erst unter zirka 1000° starr, verbleibt aber glasig, daher die kleinen Widerstände. Es verhält sich Albit

hier wie Orthoklas[1] in meiner ersten Mitteilung. Zu beachten ist, daß der Albit eines der Silikate von größter Leitfähigkeit

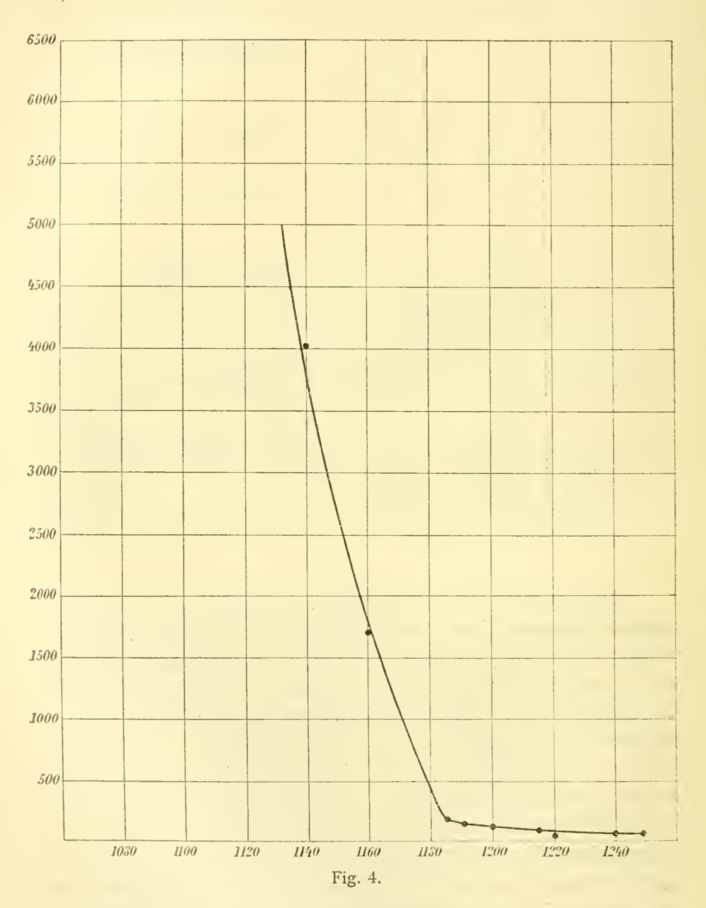


Fig. 4.

und welches jedenfalls am meisten im flüssigen Zustande dissoziiert ist. Daß hier bei dem Wiedererhitzen des Glases

[1] L. c., p. 22.

ein deutlicher Polarisationsstrom schon bei 900° konstatiert wurde, ist erklärlich. Bei 1100° war er noch intensiver. Als ein stärkerer Strom (Straßenstrom) von mehreren Ampere durchgeschickt wurde, trat Elektrolyse ein und durch das an der Kathode sich ausscheidende Aluminium wurde das Platin angegriffen.

Albit gehört jedenfalls zu den Silikaten, die sich am leichtesten im Schmelzfluß elektrolysieren lassen.

In der beiliegenden Tabelle sind die Zahlen angeführt Infolge der Polarisation sind hier die Minima sehr wenig scharf.

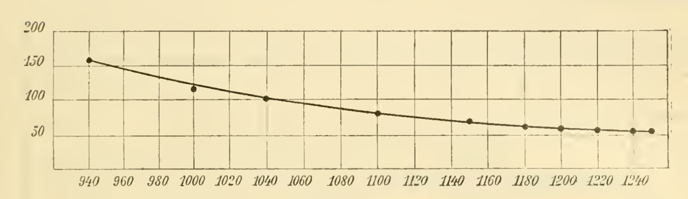


Fig. 5.

Schon bei 1120° ist der Widerstand verhältnismäßig gering, offenbar infolge von Sinterung bei dieser Temperatur, bei welcher bereits Schmelzanfang zu beobachten ist.

Bei 1160° ist der Schmelzprozeß schon fortgeschritten und bei 1200° haben wir schon sehr geringe Widerstände. Jedenfalls geht aber aus dem Vergleiche mit Labradorit und Diopsid hervor, daß der Dissoziationsgrad ein größerer sein muß als bei jenen Silikaten, da trotz größerer innerer Reibung des Albits im Vergleich zu jenen Stoffen die Leitfähigkeit größer ist.

Bei der Abkühlung ergibt sich dieselbe Erscheinung wie bei der Abkühlung des Orthoklases,[1] nämlich eine sehr langsame Steigung des Widerstandes, welche nahezu geradlinig erfolgt; erst bei sehr geringen Temperaturen erfolgt eine allmähliche Aufrichtung der Kurve.

---

[1] C. Doelter, Sitz. Ber. CXVI, Juliheft 1907.

Der spezifische Widerstand ist bei 1250° gleich 0·047, ist also der höchste bei Silikaten beobachtete; ihm am nächsten

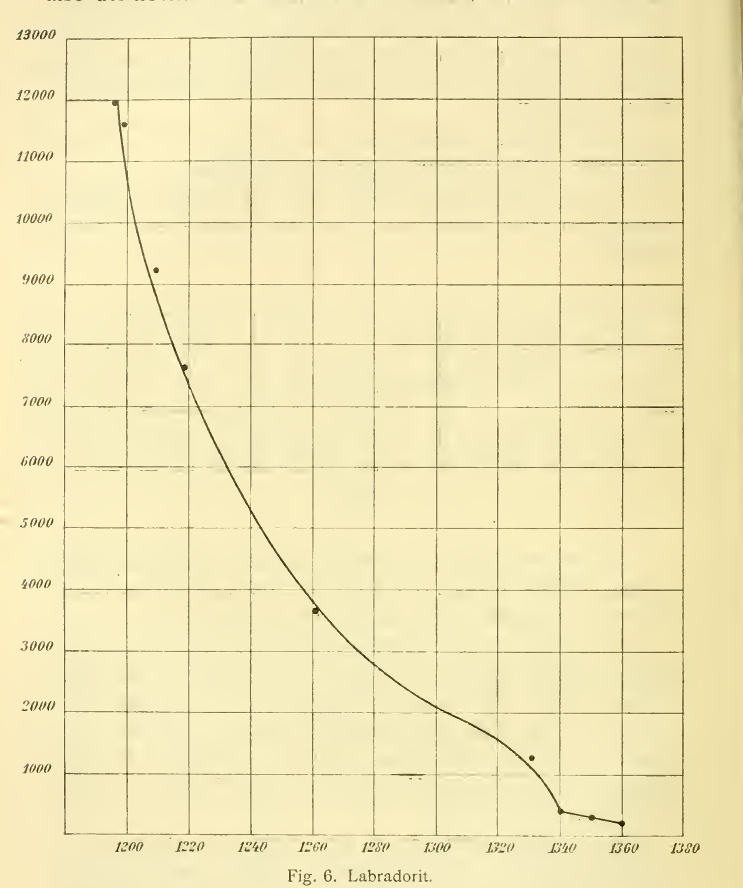


Fig. 6. Labradorit.

kommt Augit. Bei 1200°, bei welcher Temperatur der Albit bereits zähflüssig ist, ist der spezifische Widerstand ebenfalls schon sehr beträchtlich, nämlich 0·022, also viel größer als bei allen anderen Silikaten.

Vielleicht hängt mit dem hohen Dissoziationsgrade des Albits auch sein Verhalten beim Erkalten seiner Schmelze zusammen, nämlich, daß er hierbei nicht krystallisiert, sondern im amorph-glasigen Zustande verharrt.

Labradorit.

Das früher untersuchte[1] Silikat wurde nochmals untersucht. Beim ersten Versuche mußte, wie nicht zu vermeiden, gepreßtes Pulver angewendet werden, daher sich bis zum Zusammenbacken bei zirka 1220 bis 1250° hohe Widerstandszahlen ergaben. Bei der Abkühlung war keine ganz krystalline Masse zu erzielen.

Ein zweiter Versuch, bei welchem das ungefähr auf 1290° beim ersten Versuch erhitzte Pulver nochmals erhitzt wurde, ergab folgende Zahlen:

Labradorit, 2. Versuch (Fig. 6).

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
4h 5m	1190°	15510	
4 15	1195	11978	
4 20	1200	11645	
4 30	1210	9193	
4 40	1220	7594	
4 45	1260	3661	
5	1330	1300	
5 10	1340	416	
5 15	1350	302	
5 20	1360	150	
5 30	1350	176	
5 35	1315	510	
5 40	1290	1136	
5 45	1280	1604	
5 50	1270	2289	
5 55	1245	2773	
6	1210	4618	
6 5	1185	7000	

[1] Diese Sitzungsber., Bd. 116, Abt. I, 1907.

Labradorit, 3. Versuch.

Hier wurde dasselbe Präparat, welches bei dem zweiten Versuche gedient hatte, nochmals verwendet.

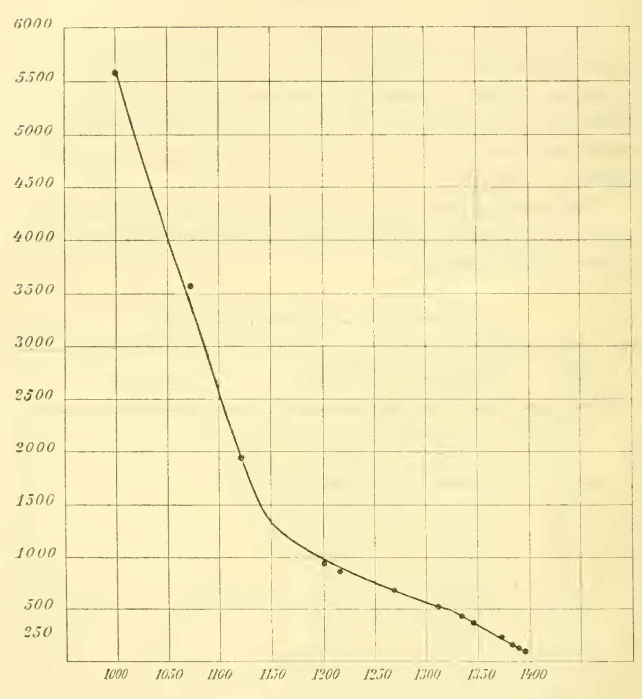


Fig. 7.

Da bei dem ersten Versuche kein ganz krystallines Produkt, sondern ein etwas Glas enthaltendes erhalten worden war, sind die beim Erhitzen erhaltenen Zahlen niedriger als bei Versuch 2. Sie geben genau übereinstimmend die Zahlen an, welche für die Schmelze maßgebend sind, also die Leitfähigkeit der Schmelze.

Es muß bemerkt werden, daß die Messungen im festen Zustande niemals beim Abkühlen übereinstimmen und oft merkliche Differenzen sich ergeben; es kann dies abhängen von verschiedenen kleinen Mengen von Glas sowie auch von der Korngröße der abgekühlten Schmelze. Allerdings ist auch im festen Zustande die Methode weniger genau und kleine Temperaturdifferenzen geben große Widerstandsunterschiede.

Temperatur	Widerstand	Anmerkung
400°	240000	
610	151290	
847	18571	
890	9379	
954	8115	
1000	5698	Minimum ziemlich scharf
1068	3605	
1120	1862	
1200	950	
1210	912	
1270	694	
1310	567	Das Präparat ist zähflüssig
1340	400	
1350	351	
1360	317	
1370	220	
1380	152	
1380	132	
1380	125	
1385	106	
1389	99	

Polarisation.

Beim ersten Versuch ergab sich erst bei 1280° ein Ausschlag des Galvanometers, als Gleichstrom von 2 Ampere

durch die Schmelze geschickt worden war; bei 1350° war der Ausschlag sehr beträchtlich und also bei dieser Temperatur ein starker Polarisationsstrom vorhanden; beim Erstarren zeigte sich noch bei 1280° ein unbedeutender Ausschlag, später bei noch niedrigeren Temperaturen hört er auf.

Bei Versuch 2, welcher aus der Umschmelzung des bei Versuch 1 gebrauchten Materials erhalten worden war, trat der Polarisationsstrom schon bei einer Temperatur von 1270° auf; doch ließ sich der Thermostrom nicht eliminieren, so daß der erhaltene Wert von $v = 0 \cdot 20$ Millivolt sich zum Teil auch auf den Thermostrom bezieht. Einen verhältnismäßig hohen Wert erreicht der Polarisationsstrom erst zwischen 1335 bis 1365°, wo er für i zwischen 0·33 bis 0·50 Milliampere schwankt, bei einem durchgeleiteten Strome von $^2/_{100}$ bis $^4/_{100}$ Ampere, welcher durch die Schmelze durchgeschickt war.

Bei einem eigens zum Zwecke der Bestimmung des Polarisationsstromes unternommenen weiteren (vierten) Versuch ergab sich folgendes:

Bei 1265° war der Ausschlag kaum merklich bei einem Strome von $^5/_{1000}$ Ampere; der Widerstand war vorher mit Wechselstrom gemessen worden und ergab 217·8 Ω.

Bei 1280° war der Widerstand 184·5 Ω. Es wurde durch 11 Minuten ein Gleichstrom von $^3/_{1000}$ Ampere hindurchgeschickt; die Zahlen des Galvanometers sind nach dem Entladen:

Nach 0 Minuten	$\alpha = 15$
» 2 »	$\alpha = 5$
» 4 »	$\alpha = 1 \cdot 5$
» 5 »	$\alpha = 1 \cdot 4$

Die Berechnung von Dr. Hess ergab:

Nach 0 Minuten	$v = 0 \cdot 122$ Millivolt,	$i = 0 \cdot 66$ Milliampere
» 2 »		$i = 0 \cdot 22$ Milliampere
» 4 »		$i = 0 \cdot 070$ »
» 5 »		$i = 0 \cdot 015$ »

Bei 1303° war der Widerstand 164 Ω, $V = 0 \cdot 23$ Millivolt.

Nach	0	Minuten	$i = 1 \cdot 4 \quad \times 10^{-3}$	Ampere
»	1	»	$i = 0 \cdot 75 \times 10^{-3}$	»
»	2	»	$i = 0 \cdot 468 \times 10^{-3}$	»
»	3	»	$i = 0 \cdot 30 \times 10^{-3}$	»
»	4	»	$i = 0 \cdot 19 \times 10^{-3}$	»
»	5	»	$i = 0 \cdot 13 \times 10^{-3}$	»
»	6	»	$i = 0 \cdot 09 \times 10^{-3}$	»

Endlich wurde bei Abkühlung noch bei 1100° eine Messung vorgenommen, jedoch sind die Zahlen hier unverläßlich, da der erhaltene Widerstand von 495 Ω nicht mehr genau, die Abkühlung zu schnell und auch die Temperatur während des Versuches noch gesunken war. Die Zahlen sind daher ungenau; jedenfalls ist die Polarisation geringer, wenn auch noch merklich. Die erkaltete Schmelze war sehr kompakt und zum größten Teil krystallinisch, doch war keine rein krystallinische Masse vorhanden, sondern auch etwas Glas zwischen den Kryställchen. Es läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten, ob dieses Glas bei 1100° noch nicht erstarrt war; es ist möglich, daß der Polarisationsstrom von dieser unterkühlten Flüssigkeit herrührt.

Heller Diopsid.

Es wurden Versuche mit zwei Arten von Diopsid ausgeführt; erstens mit einem lichten, sehr eisenarmen Krystall vom Rothenkopf (Zillertal) ausgeführt, dessen Schmelzpunkt früher von mir bestimmt worden war. Die Farbe, welche nur einen leisen Stich ins Grünliche zeigt, deutet darauf hin, daß nahezu das reine Silikat $CaMgSi_2O_6$ vorliegt, soweit Reinheit bei Mineralien überhaupt denkbar ist.[1]

Der Schmelzpunkt dieses Diopsids liegt zwischen 1330 und 1350°.

---

[1] Siehe dessen Analyse in C. Doelter, Über Diopsid, Tschermak's Min. Mitt., N. F., Bd. I, 1879.

Der erste Versuch war mit Pulver, das ziemlich fest gepreßt war, angestellt. Bei zirka 1280 bis 1300° trat Sinterung

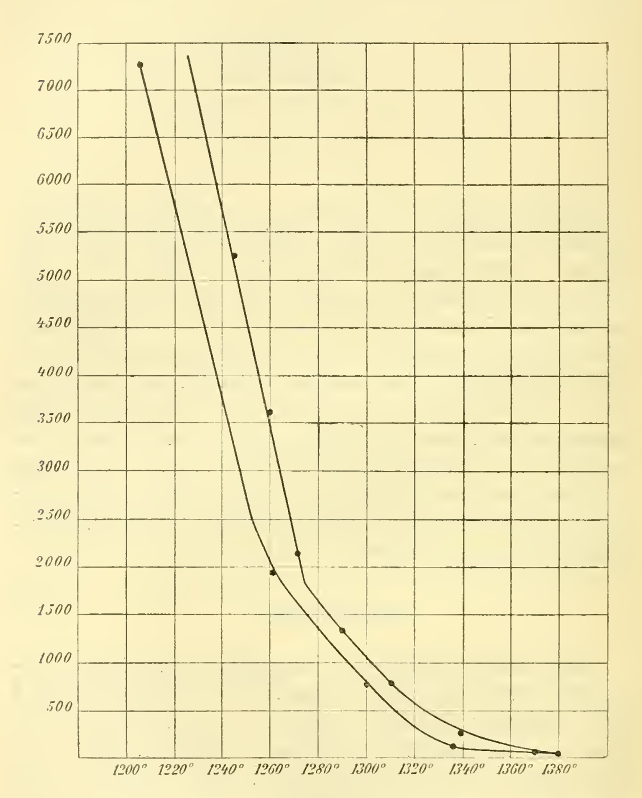


Fig. 8.

ein, daher eine stärkere Herabminderung des Widerstandes von 9230 bis 3440 Ω. Bei 1340° ist offenbar eine flüssige Schmelze vorhanden; es wurde langsam abgekühlt und eine fast ausschließlich krystalline Schmelze erhalten. Die erhaltenen

Zahlen, welche sich auf diesen zweiten Versuch beziehen, sind natürlich genauer, da sie sich auf eine krystalline, kompakte Schmelze beziehen.

Diopsid, 2. Versuch (Fig. 8).

Temperatur	Widerstand	Anmerkung
700°	480000	
1185	9802	
1210	9000	
1245	5290	
1260	3661	
1270	2154	
1290	1369	
1310	760	
1340	265	
1370	61	
1350	62·6	
1335	153	
1320	387	
1300	762	
1280	1272	
1260	1941	
1220	4350	
1205	7301	

Was den spezifischen Widerstand, respektive die Leitfähigkeit anbelangt, so ist im flüssigen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes, also bei 1366°, die spezifische Leitfähigkeit 0·039, also ebenso groß als bei Labradorit, kleiner jedoch wie bei Augit und Albit, bei 1340° aber nur 0·009. Dadurch ist erwiesen, daß auch Diopsid in der Schmelze nicht nur aus unzersetzten Molekülen besteht, wie Vogt a priori behauptet hatte.

Was die Polarisation dieses Diopsids anbelangt, so war beim Durchschicken eines Stromes von $^7/_{1000}$ Ampère bei 1230° im festen Zustande der Ausschlag des Galvanometers so gering, daß man die Polarisation fast Null setzen kann, wenn man bedenkt, daß dieser Ausschlag noch durch den Thermostrom bedingt ist, und tatsächlich läßt sich feststellen, daß der Ausschlag auch bei Stromwendung derselbe bleibt, daher kein Polarisationsstrom ist.

Bis 1250° ist überhaupt der Ausschlag des Galvanometers erst merklich, bei 1200° ist er Null. Erst im halb flüssigen Zustande bei 1300° ist er größer und bei 1325° ist er schon bedeutend, um bis 1350° anzuwachsen. Bei der Abkühlung trat offenbar Unterkühlung ein, denn der Polarisationsstrom war hier bis 1200° merklich. Bei Wiederholung mit demselben Präparat war er sogar bis 1180° noch bemerkbar.

Dunkler eisenhaltiger Diopsid II.

Zu dieser Versuchsreihe wurde ein Diopsid vom Zillertale gewählt, der bedeutend eisenreicher war, also auch etwas niedriger schmilzt als der früher untersuchte. Seine Zusammensetzung ist nach einer Analyse von mir:[1]

Kieselsäure	54·23
Eisenoxyd	0·89
Eisenoxydul	3·09
Calciumoxyd	24·69
Magnesiumoxyd	16·38
Aluminiumoxyd	1·22

Dieses Material hat wegen seines etwas größeren Eisengehaltes einen um zirka 20° niedereren Schmelzpunkt. Die Zahlen bis 1280° beziehen sich auf Pulver, dann auf die gesinterte Masse; bei 1330° tritt Schmelzen ein.

---

[1] Tschermak's Mineral. Mitt., Neue Folge, Bd. I, 1879.

Temperatur	Widerstand	Anmerkung
1020°	97875	
1100	48997	Sehr undeutliches Tonminimum
1175	28726	
1200	28023	
1220	21486	
1260	14869	
1280	12533	
1290	11142	
1300	3686	
1310	1983	
1325	99·1	
1300	137·2	
1280		
1260	548	
1230	1036	
1280	2376	
1180	2571	
1100	9084	

Polarisation.

Es wurden nur schwache Ströme angewandt, da bei Anwendung von stärkeren Strömen Elektrolyse wenigstens im Schmelzfluß eintritt, wodurch dann der Zustand der Schmelze dauernd verändert wird.

Bei 900° wurde durch 10 Minuten ein Strom von $0 \cdot 2 \times 10^{-3}$ Ampere in die Schmelze geschickt; es trat keine Polarisation auf. Bei 1110° wurde ebenfalls kein Polarisationsstrom beobachtet.

Bei 1210° wurde durch 5 Minuten ein Strom von 1 Milliampere geschickt. Der Polarisationsausschlag betrug nur 2 *mm.*

Bei 1265° war noch kein bedeutender Polarisationsausschlag wahrnehmbar.

Erst bei 1310°, also in der Schmelze selbst, konnte ein meßbarer Polarisationsstrom erreicht werden. Es wurde durch 5 Minuten ein Strom von 5 Milliampere geschickt; bei der Entladung war der erste Ausschlag = 11 *mm* für $t = 0$ und für $t = 5$ Minuten war dieser Ausschlag auf 2 *mm* gesunken. Der Widerstand war 195 Ω.

Die Berechnung ergab für

$$t = 0 \text{ Minuten} \quad i = 0 \cdot 48 \times 10^{-3}$$
$$t = 5 \quad » \quad i = 0 \cdot 09 \times 10^{-3}$$
$$\varepsilon = i . 10 = 0 \cdot 0936 \text{ Volt}$$

Man könnte allerdings einwenden, daß bei einem stärkeren Strom der Polarisationsstrom schon bei niedrigeren Temperaturen merklich geworden wäre; aber es kann wohl behauptet werden, daß wie in früheren Fällen so auch hier ein meßbarer Polarisationsstrom im festen Zustande nur in der Nähe des Schmelzpunktes auftritt.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

Königsberger[1] hat darauf aufmerksam gemacht, daß für die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit schlechter Leiter von der Temperatur die van 'tHoff'sche Gleichung

$$\frac{d \ln \varkappa}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

anwendbar ist.

Ewald Rasch und F. Willy Hinrichsen[2] erhalten aus obiger Formel

$$\frac{d\varkappa}{\varkappa} = \frac{v'.dT}{T^2},$$

worin x die Leitfähigkeit, T die absolute Temperatur, v' eine Konstante vermutlich einer Wärmegröße bedeutet, woraus sie durch Rechnung folgende Gleichung ableiten:

---

[1] Physik. Z., 1907, VIII, 833.

[2] Z. f. Elektrochemie, *14*, 41 (1908).

$$\log W = \frac{v}{T} + C,$$

wenn $W = \frac{1}{\varkappa}$ der spezifische Widerstand, $C = \log W_\infty$ eine Materialkonstante ist.

Man kann daher $\frac{1}{T}$ als Abszisse, $\log W$ als Ordinate auftragen und erhält als Schaulinie für die Abhängigkeit der beiden Größen eine Gerade. Die genannten Autoren führten dies u. a. für Glas und Porzellan sowie Chlornatrium aus. Bei Eis ergeben sich entsprechend den zwei Aggregatzuständen Wasser und Eis zwei Kurven.

E. Rasch und F. Willy Hinrichsen haben auch die Abhängigkeit der Zähigkeit geschmolzener Salze von der Temperatur in Betracht gezogen und fanden, daß sie sich durch die gleiche logarithmische Funktion darstellen läßt wie der Widerstand.

Um nun die Anwendbarkeit der Formel

$$\log W = \frac{v}{T} + C$$

auch meinerseits zu prüfen, habe ich für Albit, Labradorit und Diopsid die Berechnungen durchgeführt und auch die Kurven gezeichnet.

1. Albit.

Die Zahlen sind folgende:

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	Widerstand in Ω	Spezifischer Widerstand W	$\log W$
1523°	0·657	51·0	21·25	1·3273
1493	0·669	51·5	21·46	1·3316
1473	0·679	54·5	22·71	1·3562
1418	0·705	68·3	28·41	1·4534
1373	0·728	77·3	32·2	1·5054
1313	0·762	103·6	43·1	1·6335
1273	0·786	112·6	46·8	1·6702
1213	0·824	160·4	69·3	1·8407

Man sieht, daß die Kurve geradlinig ist mit Ausnahme des Stückes, bei welchem ein allmählicher Übergang in den flüssigen Zustand stattfindet; hier ist die Kurve etwas gekrümmt.

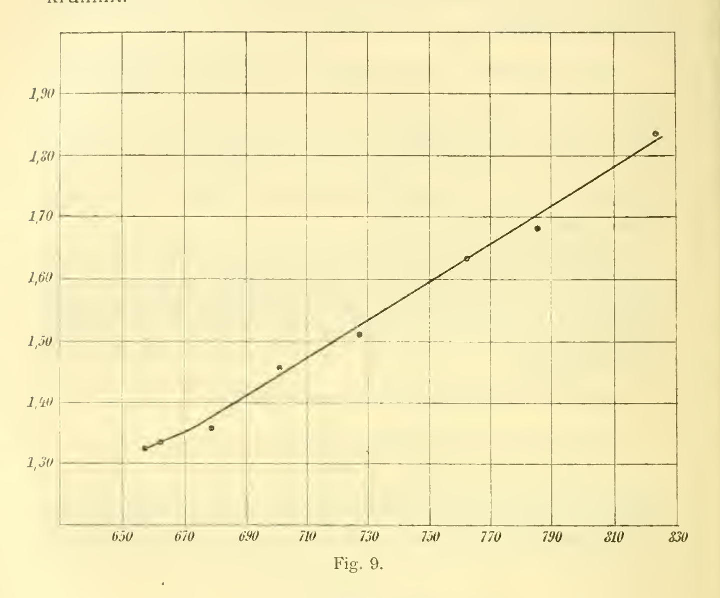


Fig. 9.

2. Labradorit.

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	Widerstand in Ω	Spezifischer Widerstand W	log W
1473°	$0 \cdot 6789 \times 10^{-3}$	950	396	2·5977
1543	$0 \cdot 648 \times 10^{-3}$	694	289	2·460
1583	$0 \cdot 6317 \times 10^{-3}$	567	236·0	2·3729
1613	$0 \cdot 620 \times 10^{-3}$	400	167·0	2·2227
1633	$0 \cdot 6124 \times 10^{-3}$	351	146·0	2·1644
1653	$0 \cdot 6049 \times 10^{-3}$	132	55·0	1·74
1662	$0 \cdot 6017 \times 10^{-3}$	99	41·2	1·613

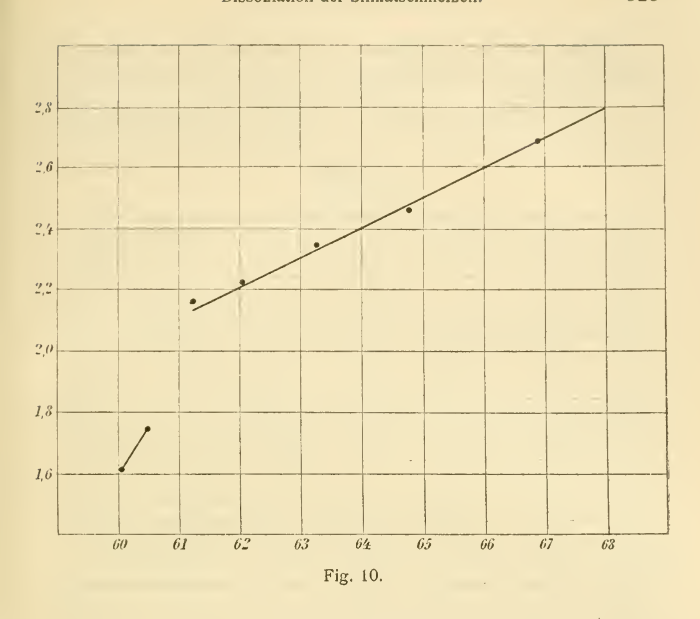


Fig. 10.

Heller Diopsid.

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	Widerstand in Ω	Spezifischer Widerstand W	log W
1643	$0 \cdot 608 \times 10^{-3}$	61	25·41	1·4080
1623	$0 \cdot 616 \times 10^{-3}$	62·6	26·04	1·4156
1608	$0 \cdot 622 \times 10^{-3}$	153	63·65	1·8038
1593	$0 \cdot 628 \times 10^{-3}$	387	160·99	2·2067
1573	$0 \cdot 635 \times 10^{-3}$	760	316·16	2·4999
1553	$0 \cdot 643 \times 10^{-3}$	1272	530	2·7242
1433	$0 \cdot 652 \times 10^{-3}$	1940	807	2·9069
1478	$0 \cdot 676 \times 10^{-3}$	7300	3041	3·4830

Auch hier ergeben sich zwei Kurven, eine für den flüssigen, eine andere für den festen Aggregatzustand.

Wenn wir die Königsberger'sche Formel anwenden, so ergibt sich, daß bei Auftragung von log W als Ordinate und von $\frac{1}{T}$ als Abszisse die Kurve, so lange der Aggregatzustand sich nicht ändert, nahezu eine gerade Linie ist, daß aber beim

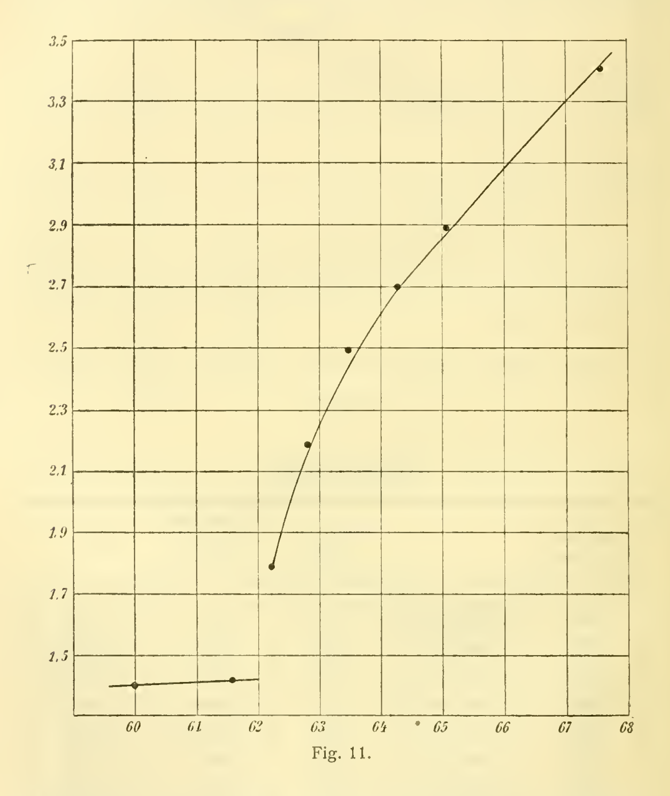


Fig. 11.

Übergang in einen anderen Aggregatzustand eine sprunghafte Änderung eintritt und für diesen dann eine zweite Gerade sich ergibt. Wo ein Gemenge von Krystallen mit unterkühlter Flüssigkeit vorlag, ist aber auch der Teil, der sich auf niederere Temperaturen bezieht, nicht geradlinig und es ergibt sich

überhaupt eine allmählich sich umbiegende Kurve. Es scheint also, daß die genannte Formel hier nur für ein Temperaturgebiet gilt, welches nicht in der Nähe des Schmelzpunktes liegt.

Resultate.

Wie aus vielen Versuchen hervorgeht, wird sowohl in festen Körpern wie in Schmelzen Elektrizitätsleitung beobachtet. Beim Übergange vom festen Zustand in den flüssigen wird die Leitfähigkeit stark vergrößert; doch ist bei Temperaturen, welche sich in der Nähe des Schmelzpunktes befinden, auch im festen Zustande noch Leitfähigkeit wahrnehmbar, wobei die Leitfähigkeit—Temperaturkurve entweder einen Knick oder auch einen Sprung zeigen kann. Ein allmähliches Umbiegen der Kurve ohne Knick findet beim Übergang aus dem flüssig isotropen Zustand in den amorphen oder starren isotropen Zustand ein und auch bei Stoffen, welche halbglasig erstarren, zeigt die Kurve eine Abrundung.

Im allgemeinen besteht die Kurve, wenn die Leitfähigkeit im festen Zustand und im flüssigen beobachtet wird, aus zwei Teilen, von denen der erste von zirka 200° unter dem Schmelzpunkte bis zu diesem nahezu vertikal, der zweite, welcher der Leitfähigkeit im flüssigen Zustand entspricht, nahezu horizontal ist. Daraus ergibt sich auch der Unterschied im Temperaturkoeffizienten für beide Teile; im ersten Teil ist er enorm groß, im zweiten Teile geringfügig. Wie sich die Kurve bei niederen Temperaturen von 0° bis etwa 1000° verhält, läßt sich nicht genau bestimmen, da die Widerstände bei krystallisierten Körpern derart groß sind, daß eine Messung entweder nicht angeht oder zu ungenau ausfällt; nur bei Gläsern läßt sich behaupten, daß die Kurve langsam ansteigt.

Aus dem Beobachtungsmaterial geht nun hervor, daß der Sprung oder Knick in der Kurve nicht immer mit dem Schmelzpunkte, der aber bei Silikaten ohnehin kein so scharfer ist wie bei anderen Salzen oder bei Metallen, genau zusammenfällt, sondern oft über ihm liegt. Was die Leitfähigkeitszahlen für die einzelnen Silikate anbelangt, so sind die Unterschiede keine sehr großen und die Werte an und für sich wohl infolge

der großen Viskosität kleine, wie ja auch die Wärmeleitfähigkeit eine geringe ist.

Aus der Darstellung, wie sie zuletzt als logarithmische Funktion des Widerstandes sich ergab, zeigt sich ebenfalls, daß die Widerstandskurve aus zwei Teilen besteht, einem für den festen, einem für den flüssigen Aggregatzustand, wobei hier ein deutlicher Sprung bemerkbar ist. Amorph-starrer und flüssiger Zustand geben eine kontinuierliche, nahezu gerade Linie, was beweist, daß hier eine Änderung des Aggregatzustandes nicht eintritt. Es ist dies, wenn man die innere Reibung der Flüssigkeit mit der des erstarrten Glases vergleicht, sehr auffallend, weil man die Leitfähigkeit hauptsächlich nur mit der inneren Reibung in Zusammenhang brachte; daß die Werte der Leitfähigkeit allerdings wohl wegen der Größe der inneren Reibung gering sind, wurde früher bemerkt.

R. Lorenz[1] hat aber auch darauf aufmerksam gemacht, daß Ionenreibung und innere Reibung nicht zusammengeworfen werden können. Tatsächlich besteht allerdings ein Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Leitfähigkeit; indessen ist dies nicht, wie Foussereau und teilweise auch K. Arndt[2] meinen, der allein maßgebende, wie bereits in der ersten Mitteilung gezeigt wurde.

Der Widerstand von Stoffen, die im amorph-isotropen und im krystallisierten Zustande vorkommen, ist ganz verschieden, wie auch für polymorphe Phasen, und hier ist nicht die innere Reibung maßgebend, sondern der Molekularzustand.

Die wichtigste Konsequenz, welche wir aus den Versuchen ziehen, ist nun folgende:

Beim Übergange vom krystallisierten in den flüssigen oder amorph-starren Zustand findet eine plötzliche Änderung der Leitfähigkeit statt und ist der Punkt in der Kurve deutlich sichtbar; doch ist die Leitfähigkeit schon in der Nähe des Schmelzpunktes eine sehr große.

Das Auftreten von Polarisationsströmen und von Elektrolyse überhaupt zeigt sich bei festen Körpern nur 100 bis 200°

---

[1] Z. f. physik. Chemie, 1907; Berl. Berichte (1907), 3308, 4378.

[2] Z. f. Elektrochemie, *13* (1907).

unter dem Schmelzpunkte, während man bis 600° in diesen Stoffen überhaupt keine Leitfähigkeit findet und auch noch viele hundert Grade darüber jedenfalls keine elektrolytische Leitfähigkeit auftritt, da der Polarisationsstrom fehlt. Polarisationsströme treten aber in der Nähe des Schmelzpunktes auf.

Königsberger[1] u. a. nehmen an, daß im festen Zustande nur metallische Leitfähigkeit, also Elektronenleitung, möglich ist und daß nicht nur in Metallen, sondern auch in Sulfiden, Oxyden, Haloidsalzen und Oxysalzen im festen Zustand nur Elektronenleitung vorkommt, nicht aber elektrolytische Leitung. Durch die Arbeiten von Mönch, Weigel und Horton u. a. zeigt sich in der Tat, daß bei geringen Temperaturen, im festen Zustande nur metallische Leitung vorkommt; erst bei hohen Temperaturen, also in der Nähe des Schmelzpunktes, kommt Ionenleitung vor. Allerdings ist dieser Standpunkt noch nicht allgemein adoptiert und ist auch das bisher untersuchte Material noch nicht so groß, daß man elektrolytische Leitung bei festen Körpern, namentlich bei gesteigerter Temperatur, als ausgeschlossen betrachten könnte; bei niederen Temperaturen scheint dies aber wahrscheinlich zu sein, abgesehen von der durch Einschlüsse verursachten elektrolytischen Leitung wie bei Quarz u. a.

Entweder kann bei Temperaturen bis 200° unter dem Schmelzpunkt auch nur Elektronenleitung vorhanden sein oder aber es tritt in dem erhitzten Körper bereits elektrolytische Leitung auf. Möglicherweise sind bei hohen Temperaturen beide Arten von Elektrizitätsleitung vorhanden; bei den meisten Temperaturen überwiegt die Elektronenleitung, nur bei sehr hohen die Ionenleitung.

Wie haben wir uns nun die Tatsache zu erklären, daß im festen Zustand nur in der Nähe des Schmelzpunktes elektrolytische Leitung vorkommt?[2] Entweder gibt es im

---

[1] Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik, IV, 158 (1907); Verhandl. d. deutschen physik. Gesellschaft, IX, 286 (1907).

[2] Aufzuklären wäre noch der Fall des Jodsilbers, vgl. Königsberger, l. c.; v. Hasslinger spricht sich für elektrolytische Leitung in festen Körpern aus. Diese Sitzungsber., 1906, 1521.

festen Zustand überhaupt keine Ionen oder es findet Ionenzerfall statt, aber die Ionen sind unbeweglich. Welche Hypothese ist nun wahrscheinlicher?

Man könnte nun den Unterschied zwischen dem amorphen und dem krystallisierten Zustand auch darin finden, daß der Dissoziationsgrad völlig verschieden ist und daß im krystallisierten Zustand keine Ionen vorhanden sind; absolut unmöglich ist zwar diese Annahme nicht, aber immerhin sehr unwahrscheinlich, wie auch aus den Ausführungen von O. Lorenz[1] hervorgeht.

Es ist in der Tat kaum anzunehmen, daß die freien Ionen im Moment des Krystallisierens zu elektrisch neutralen Molekülen sich vereinigen; insbesondere müßte aber beim Schmelzpunkte plötzlich Dissoziation eintreten und unter jenem Punkte wäre elektrolytische Leitfähigkeit nicht denkbar.

Die Änderung der Leitfähigkeitskurve hängt wahrscheinlich nicht mit einer Änderung im Dissoziationsgrad, obwohl auch hier eine solche nicht ganz ausgeschlossen ist, sondern besonders mit der Änderung der Ionenbeweglichkeit zusammen. Wir sehen, daß in Gläsern wie in Schmelzen der Temperaturkoeffizient verhältnismäßig nicht sehr groß ist; erst beim Eintritt in den festen Zustand treten plötzlich große Veränderungen ein.

Die immer wahrscheinlicher werdende Tatsache, daß Krystalle (mit Ausnahme der Temperaturen bis 200° unter dem Schmelzpunkte) keine elektrolytische Leitung zeigen, beweist nur, daß eine Beweglichkeit der Ionen ausgeschlossen ist und der Vergleich der Leitfähigkeit eines und desselben Stoffes in krystallisierter und amorpher (isotrop-starrer) Phase bestätigt dies. Die Dissoziation braucht in beiden Phasen nicht verschieden sein, wohl aber die Ionenbeweglichkeit. Beim Übergang einer vollständig dissoziierten Flüssigkeit in den festen Zustand braucht sich der Dissoziationsgrad nicht zu ändern, aber die Ionenbeweglichkeit wird eine andere sein.

Daß im schmelzflüssigen Zustande[2] Zerfall in Ionen vorhanden ist, wird durch die Elektrolyse und die Leitfähigkeit

---

[1] Elektrolyse geschmolzener Salze, III, Ionentheorie.

[2] Die Übereinstimmung der elektrolytischen Dissoziation in wässerigen Lösungen und in Schmelzen begründet Lorenz, l. c., III, E.

erwiesen. Der Zerfall kann bei verschiedenen Stoffen ein verschiedener sein, scheint aber im allgemeinen ein bedeutender zu sein, und man kann annehmen, daß im schmelzflüssigen Zustande manche Stoffe gänzlich dissoziiert sein können; denn es ist bei der Bestimmung des Dissoziationsgrades auch die Beweglichkeit der Ionen zu berücksichtigen und da wir selten Flüssigkeiten von so geringer innerer Reibung haben wie wässerige Lösungen, so dürfte eine geringere Leitfähigkeit viel mehr auf geringe Ionenbeweglichkeit als auf geringen Ionenzerfall zurückzuführen sein.

Im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur leitet der Körper nicht, weil eine Bewegung der Ionen nicht möglich ist. Man kann daher auch annehmen, daß der wesentliche Unterschied zwischen dem festen Zustand und dem flüssigen in bezug auf Elektrizitätsleitung darin besteht, daß die Ionen im festen Zustand im Raumgitter festgelegt sind; sie sind unbeweglich. Damit im Zusammenhange steht, daß im festen Zustand auch Diffusion nicht möglich ist, wie viele Krystalle, die seit Jahrtausenden miteinander verwachsen, stets unverändert bleiben, zeigen. Es ist kein osmotischer Druck im Krystallzustande meßbar, wenigstens bei niederen Temperaturen und geringen Drucken. Bei sehr hohen Drucken und sehr hohen Temperaturen ist eine Annäherung an den Flüssigkeitszustand vorhanden; dann können wenigstens bei metallischen Körpern Reaktionen im festen Zustand eintreten.

Mit Recht hebt Lorenz hervor, daß man die Idee fallen lassen muß, daß das Lösungsmittel die Ursache der elektrolytischen Dissoziation sei. Bei geschmolzenen Körpern oder gar bei festen in der Nähe des Schmelzpunktes kann von einem Lösungsmittel nicht mehr die Rede sein. Es ist auch nicht notwendig, anzunehmen, daß der undissoziierte Teil der Schmelze das Lösungsmittel für den dissoziierten bilde, wie es noch Abegg angenommen hatte.[1]

Es ist weiter wahrscheinlich, daß die Dissoziation von Schmelzen wie auch der festen Körper oft sehr groß ist und daß geringere Leitfähigkeit infolge großer innerer Reibung wegen der geringen Ionenbeweglichkeit entsteht.

[1] Z. f. Elektrochemie, 1899.

Krystallstruktur und Dissoziation.

Wenn wir die kinetische Theorie der Gase auf den festen Zustand anwenden, so kommen wir zu dem Resultat, daß ein Krystallbaustein sich bildet, wenn eine Anzahl Moleküle zufällig bestimmte Lagen einnehmen, die der Symmetrie des Stoffes entsprechen, und dann in derselben Lage erstarren; dies setzt aber eine größere Anzahl, und zwar eine verschiedene von Gas- oder Flüssigkeitsmolekülen voraus, was wiederum im Widerspruche mit anderen Erwägungen steht, nach welchen die Polymerisation im festen Zustande keine sehr große sein kann und ein Krystallmolekül auch aus nur wenigen Gasmolekülen bestehen kann. Es ist daher auch bezweifelt worden, ob Moleküle, den Gasmolekülen vergleichbar, im festen Zustande vorkommen.[1]

Trotz der großen Fortschritte der physikalischen Krystallographie geben uns die Strukturtheorien doch keinen merklichen Aufschluß über die Natur des festen Zustandes; denn, wie in der letzten Zeit Viola[2] und Friedel[3] ausführen, sind sie nur der mathematische Ausdruck für die Gesetze der rationalen Parameter oder Indices. Sie können uns keinen Aufschluß über die physikalische Beschaffenheit der festen Körper geben.

Die Betrachtung des Äquivalentvolumens und ihre Beziehung zum spezifischen Inhalt im Raumgitter kann uns nur über die relative Anzahl der Moleküle, welche in einem Krystallteilchen enthalten ist, Aufschluß geben, insofern als wir auf die Abstände der Moleküle schließen und daraus berechnen können, daß die Moleküle des einen Stoffes mehr voneinander entfernt sind als die eines anderen und daraus können wir auf die Dichtigkeit der Besetzung mit Molekülen schließen. Aber zu weiteren Schlüssen kommen wir nicht.

Groth[4] hat die Sohncke'sche Theorie der Krystallstruktur wohl wegen der eben angedeuteten Schwierigkeit dahin

---

[1] Groth, Chemische Krystallographie.

[2] Viola, Krystallographie, 335—337.

[3] Bulletin de la soc. min. de France, 1907, Dezemberheft.

[4] Chemische Krystallographie, p. 8.

abgeändert, daß er sich einen Krystall aus einer endlichen Zahl von ineinander gestellten Punktsystemen, die sämtlich gleich große und gleich gerichtete Deckschiebungen besitzen, denkt, aber nicht wie Sohncke die Punkte eines Teilsystems mit Molekülen, sondern mit gleichartigen Atomen besetzt; es würde daher ein derartiges Teilsystem aus einer Ineinanderstellung mehrerer Raumgitter bestehen, die sich durch die Orientierung der zu bildenden Atome unterscheiden.

Statt der Verteilung chemischer Moleküle im Raumgitter nimmt Groth an, daß die Atome im Krystall nach Raumgittern angeordnet sind; er[1] meint, daß in einem Salz wie z. B. K_2SO_4 drei Raumgitter vorhanden sind, von welchen das eine die Kaliumatome, das zweite die S-Atome und das dritte die O-Atome enthält.

Vorausgesetzt, daß eine solche Annahme, die ja gewiß hypothetisch ist, überhaupt zulässig ist, so würde man mit mehr Wahrscheinlichkeit solche Raumgitter annehmen, welche mit K'-Ionen und mit SO_4''-Ionen zu besetzen wären. Die Schwierigkeit liegt aber wie bei der Groth'schen Hypothese darin, daß wir hierin über den Erfahrungssatz der Sohncke'schen Theorie hinausgehen; die Groth'sche Theorie stößt auch auf bedeutende Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung auf Hydrate und Molekülverbindungen.

Groth geht von der Annahme aus, daß bei krystallwasserhaltigen Substanzen H_2 und O getrennt im Raumgitter verteilt sind, »daß die Wasserstoff- und Sauerstoffatome des Wassers ebenso als Bestandteile der Krystallstruktur wie die übrigen Atome« zu denken sind. Diese Annahme, welche der Schwierigkeit der Unterscheidung des Krystallwassers und des Konstitutionswassers begegnen soll, hat aber geringe Wahrscheinlichkeit; denn es ist nicht einzusehen, warum beim Erhitzen eine bestimmte Anzahl von H- und O-Atomen austreten soll, ohne daß der ganze Körper sich zersetzt, was aber bei Krystallwasserhydraten nicht der Fall ist.[2]

---

[1] Chemische Krystallographie, p. 11, 71.

[2] Besonders der Fortbestand von Hydraten in Lösung ließe sich schwer auf diese Art erklären.

Die Erklärung, daß man es mit Netzen von durch Dissoziation entstandenen negativ und positiv geladenen Ionen des betreffenden Salzes und elektrisch neutralen Wassermolekülen zu tun hat, wäre eher plausibel, falls wir überhaupt auf eine derartige Strukturtheorie reflektieren; da bekanntlich der Dissoziationsgrad von H_2O ein äußerst schwacher ist, so würde beim Krystallisieren von H_2O auch keine Trennung in Ionen stattfinden, diese Wassermoleküle unverändert an der Krystallstruktur teilnehmen können und wird bei ihrem Austritte keine Zersetzung, wohl aber eine Volumveränderung nötig sein. Organische Substanzen, die keine oder nur sehr schwache Elektrolyte sind, könnten dieselbe Rolle spielen wie das Wasser. Das sind vorläufig nur Vermutungen, da ja, wie erwähnt, die ganze Annahme der Verteilung nach Raumgittern nicht festgestellt ist.

Wir sehen, daß, wenn wir ein festes Salz oder Oxyd schmelzen, die im festen Zustande sehr geringe elektrolytische Leitfähigkeit sich bedeutend vergrößern wird und umgekehrt. Es kann aber dieser Unterschied auch bei sich gleichbleibender Dissoziation durch die Verschiedenheit der Ionenbeweglichkeit sich erklären. Für den immerhin möglichen Fall eines vollkommen dissoziierten Elektrolyten würden die Schwingungen der festgelegten Ionen beim Übergang in den festen Zustand so klein sein, daß auch unter der Einwirkung äußerer Kräfte, wie der eines elektrischen Stromes, nicht mehr eine Bewegung derselben ermöglicht wird. Erst bei hohen Temperaturen würde eine geringe Ionenbeweglichkeit denkbar sein; ein solcher hoch erhitzter Körper zeigt z. B. auch in seinen optischen Eigenschaften große Veränderungen und bei hohen Temperaturen werden viele (vielleicht die meisten, denn Beobachtungen darüber liegen zumeist nicht vor) Krystalle isotrop, neigen also dem Flüssigkeitszustande zu.

Erhitzt man ein solches festes Salz, so werden die Schwingungen der elektrisch geladenen Moleküle sich vergrößern und in der Nähe des Schmelzpunktes könnten die Ionen unter der Einwirkung des elektrischen Stromes sich berühren und dadurch Stromleitung und Wanderungen erzeugen. Bei sehr vielen Körpern ist jedoch auch die metallische Leitung oder Elektronenleitung zu berücksichtigen, die

aber bei Salzen fehlt, daher diese zumeist bei niederer Temperatur nicht leiten.

Ich bin daher der Ansicht, daß ein fester, nicht leitender Körper, z. B. krystallisiertes NaCl, nicht aus undissoziierten Molekülen bestehen muß; im Gegenteil, er kann gänzlich oder zum größten Teil in Ionen zerfallen, die aber, da sie im Raumgitter festgelegt, unbeweglich sind und daher kann dieser Körper trotz seines Ionenzerfalles keine Elektrizitätsleitung aufweisen.

Im amorphen Zustande, z. B. bei Gläsern, ist bei niederer Temperatur offenbar die Ionenreibung so groß, daß Leitung nicht stattfindet; mit der Temperaturerhöhung können die Ionen erhöhte Beweglichkeit finden und das entspricht der Beobachtung.

Jedenfalls wird man bei allen chemisch-krystallographischen Betrachtungen, bei welchen im Krystall eine regelmäßige Verteilung von Atomen der Krystallstruktur entsprechend angenommen wird, eher aber Ionen, also + und — geladene Moleküle, anzunehmen haben und diese Ionen können zum Teil recht komplexe sein. Es ist auch zu erinnern, daß bei krystallwasserhaltigen Verbindungen und Molekülverbindungen H_2O und NH_3 die Ionen substituieren können (vergl. darüber Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie).[1]

Bezüglich der isomorphen Körper ist zu bemerken, daß bekanntlich die Beweglichkeit elementarer Ionen eine periodische Funktion ihres Atomgewichtes ist.[2] Man kann sich also leicht denken, daß Elemente von ähnlichem Atomgewicht eher gleichmäßig wandern können und beim Festwerden ebenfalls zusammen sich ausscheiden. Vergleicht man zwei isomorphe Körper, so wird bei zwei chemisch analogen Stoffen die Dissoziation der Größe nach ziemlich übereinstimmen die Ladungen der Ionen gleiche und auch die Ionenbeweglichkeit wird eine

[1] Braunschweig, F. Vieweg, 1905.

[2] Nernst, Theoret. Chemie, V. Aufl., 388.

ähnliche sein; ebenso wird die Verteilung der Ionen im Krystall eine ähnliche sein.[1]

Polymorphe Körper werden gegenwärtig so erklärt, daß man verschiedene Anordnung gleichmäßiger Moleküle annimmt, sei es nun, daß man verschiedene Punktsysteme mit gleichartiger gegenseitiger Stellung der Atome, respektive mit Raumgittern von verschiedener Deckschiebung (Groth) oder daß man wie Friedel Netze von gleichem Flächeninhalt, die gegeneinander gedreht sind, annimmt. Hiebei ist aber auf eine etwaige Polymerisation nicht mehr Rücksicht genommen. Man könnte auch annehmen, daß bei polymorphen Phasen die Zahl der undissoziierten Moleküle verschieden sein kann, und daß sie sich durch den Dissoziationsgrad unterschieden, daher verschiedene Ladung zeigen, und daß auch Polymerisation eine Rolle spielt; hiebei sei auf die Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Polymerisation verwiesen.[2] Beim Lösen, Schmelzen würden natürlich alle jene im festen Zustande vorhandenen Unterschiede aufgehoben werden können.

---

[1] Malström, Annalen der Physik, Bd. 18 (1905), p. 413, nimmt im flüssigen Zustand eine regelmäßige Verteilung positiver und negativer Ionen an.

[2] Vgl. Abegg, Z. f. Elektrochemie, 1899.